

ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

Publication number: JP10294181 (A)

Publication date: 1998-11-04

Inventor(s): FUJIMORI SHIGEO; HIMESHIMA YOSHIO; KOHAMA TORU

Applicant(s): TORAY INDUSTRIES

Classification:

- international: *H05B33/10; C09K11/06; G09F9/30; H01L51/50; H05B33/22; H05B33/28; H05B33/10; C09K11/06; G09F9/30; H01L51/50; H05B33/22; H05B33/26; (IPC1-7): H05B33/22; C09K11/06; G09F9/30; H05B33/10; H05B33/28*

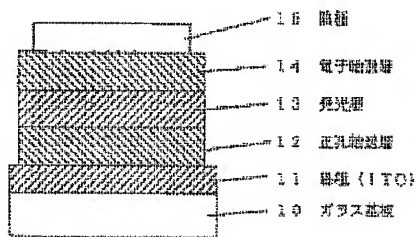
- European:

Application number: JP19980040072 19980223

Priority number(s): JP19980040072 19980223; JP19970039300 19970224

Abstract of JP 10294181 (A)

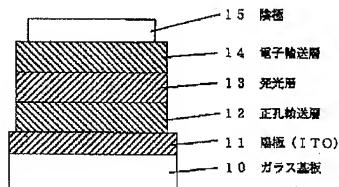
PROBLEM TO BE SOLVED: To restrain an aging reduction rate of light emitting luminance and a generation rate of a light unremitting part, improve light emitting efficiency, reduce driving voltage, maintain a stable light emitting characteristic over a long period, and improved durability by constituting a hole transport layer mainly of an organic compound, and performing heating work on its part. **SOLUTION:** At least a light emitting layer 13 and a hole transport layer 12 are provided between an ITO anode 21 and a cathode 15 arranged on a glass substrate 10, and the light is emitted by electric energy. The hole transport layer 12 is an organic layer whose part is heat-treated.; In heat treatment of here, it is important to be heat-treated further after a film is formed even when it is heated at film forming time like when the hole transport layer 12 is formed by vacuum evaporation while heating the substrate 10 by imparting heat after the hole transport layer 12 is formed as a film. In order to stabilize a thin film shape and prevent coagulation of a thin film by melting, a heat treatment temperature is set from a substrate temperature to a melting point at film forming time of the hole transport layer, and reduction in luminance and a dark spot are restrained.



Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成10年(1998)11月4日



【特許請求の範囲】

【請求項 1】基板上に設けられた第一電極とそれに対向する第二電極との間に発光層および正孔輸送層が存在する有機電界発光素子であって、該正孔輸送層が主として有機化合物からなり、かつ、該正孔輸送層の少なくとも一部が加熱処理を施されたことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 2】第一電極が透明な陽極であり該陽極に近い側に正孔輸送層が存在し、かつ、第二電極が陰極であり該陰極に近い側に発光層が存在することを特徴とする請求項 1 記載の有機電界発光素子。

【請求項 3】第一電極が U V オゾン処理を施された透明な陽極であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 4】正孔輸送層が主としてカルバゾール環を含む有機化合物からなることを特徴とする請求項 1 ～ 3 いずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】正孔輸送層が主としてビスカルバゾリル骨格を含む有機化合物からなることを特徴とする請求項 1 ～ 3 いずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項 6】正孔輸送層のうち陽極と接する部分がフタロシアニン誘導体からなることを特徴とする請求項 1 ～ 5 いずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項 7】基板上に設けられた第一電極とそれに対向する第二電極との間に発光層および正孔輸送層が存在する有機電界発光素子の製造方法であって、主として有機化合物を用いて該正孔輸送層を成膜した後に、該正孔輸送層を加熱処理することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 8】第一電極である透明な陽極上に正孔輸送層を成膜する工程と、該正孔輸送層上に発光層を成膜する工程とを含み、かつ、該正孔輸送層の成膜工程後に該正孔輸送層を加熱処理することを特徴とする請求項 7 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 9】正孔輸送層の成膜工程後、かつ、発光層の成膜工程前に該正孔輸送層を加熱処理することを特徴とする請求項 8 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 10】正孔輸送層の成膜工程後かつ発光層の成膜工程前に、該正孔輸送層を加熱処理して、さらに、該正孔輸送層と同一もしくは異なる正孔輸送材料を用いて該正孔輸送層上に 1 層以上の別の正孔輸送層を成膜することを特徴とする請求項 8 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 11】正孔輸送層の成膜方法が真空蒸着法であることを特徴とする請求項 7 ～ 10 いずれかに記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 12】正孔輸送層の成膜方法が真空蒸着法であり、該正孔輸送層の成膜工程後に真空を解除してから該正孔輸送層を加熱処理することを特徴とする請求項 7 ～

10 いずれかに記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 13】加熱処理を真空中で行うことを特徴とする請求項 7 ～ 11 いずれかに記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 14】加熱処理温度が正孔輸送層の成膜時基板温度以上、正孔輸送層の融点以下であることを特徴とする請求項 7 ～ 13 いずれかに記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 15】加熱処理温度が正孔輸送層のガラス転移温度以上、正孔輸送層の結晶化温度以下であることを特徴とする請求項 7 ～ 13 いずれかに記載の有機電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機などの分野に利用可能な、電気エネルギーを光に変換できる有機電界発光素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子とが、両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合して発光するという有機電界発光素子の研究が近年活発に行われている。この素子は、薄型、低電圧駆動下での高輝度発光や有機蛍光材料を選択することによる多色発光が可能であり、注目を集めている。

【0003】有機電界発光素子が低電圧で高輝度に発光することはコダック社の C. W. Tang らによって初めて示された (Appl. Phys. Lett. 51 (12) 21, p. 913, 1987)。コダック社の研究グループが提示した有機電界発光素子の代表的な構成は、ITO ガラス基板上にアミン化合物による正孔輸送層、8-ヒドロキシキノリンアルミニウムによる発光層、そして Mg:Ag 陰極を順次真空蒸着法によって設けたものであり、10V 程度の駆動電圧で 1000 cd/m² の緑色発光が可能であった。現在の有機電界発光素子は、上記の素子構成要素の他に電子輸送層を設けるなど構成を変えているものもあるが、基本的にはコダック社の構成を踏襲している。

【0004】有機電界発光素子の大きな問題点は耐久性である。素子の耐久性が十分に得られない原因は未だ完全には解明されていないが、原因の 1 つとして有機層形態の経時的変化が考えられている。有機電界発光素子を構成する有機層にはよくアモルファス性薄膜が用いられるが、成膜後の構造緩和や素子駆動時の発熱によってアモルファス性薄膜の部分的な凝集や結晶化が起こり、薄膜形態が初期状態と比べて大きく変化することが多かった。この形態変化は素子構造の乱れを招き、結果的に発光効率の低下や非発光部分の増加を引き起こしていた。

【0005】正孔輸送層は有機電界発光素子の耐久性に

大きく影響を与える有機層であり、これまで特に材料を中心とした改良が数多くなされてきた。正孔輸送層には高い正孔輸送特性およびアモルファス性薄膜の成膜容易性とともに、上述したとおり、その薄膜形態の経時的安定性が要求されるが、これらを十分に満足する材料や成膜方法は未だ知られていない。

【0006】一方、特開平3-173095号公報や特開平5-182764号公報などに示されるように、はじめからアモルファス性薄膜ではなく結晶構造を有する有機層を利用して耐久性を向上させる試みも行われているが、実用化のために必要な耐久性は得られていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】前記のように正孔輸送材料からのアプローチで素子の耐久性向上を試みる場合には、優れた正孔輸送特性と成膜容易性を有し、かつ、種々の観点から判断しても安定した薄膜形態を保持すると予想される正孔輸送材料を用いても、実際に作製した素子は耐久性に劣ることが多かった。つまり、優れた特性をもつ正孔輸送材料がありながら、従来技術ではその特性を十分に活用できなかった点に大きな問題があった。また、結晶構造を有する有機膜を用いるアプローチでは、均一な結晶構造を有する有機薄膜を成膜することが一般的に難しく、微結晶構造の薄膜を利用することになるので、表面モフォロジーの悪化や結晶粒界に起因する望ましくないリーク電流の発生などを抑制する必要がある、利用できる材料や素子作製条件が限定されるといふ問題があった。

【0008】上記のように、未だ有機電界発光素子の耐久性は不十分であり、安定した発光特性を得る努力をさらに行う必要があった。本発明はかかる問題を解決し、耐久性に優れ、長期間安定な発光特性を維持できる有機電界発光素子およびその製造方法を提供することが目的である。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は前記課題を達成するために鋭意努力した結果、加熱処理を施された正孔輸送層を含む有機電界発光素子が特に優れた耐久性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明の有機電界発光素子は「基板上に設けられた第一電極とそれに対向する第二電極との間に発光層および正孔輸送層が存在する有機電界発光素子であって、該正孔輸送層が主として有機化合物からなり、かつ、該正孔輸送層の少なくとも一部が加熱処理を施されたこと」を特徴とするものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明における有機電界発光素子とは、基板上に設けられた第一電極とそれに対向する第二電極との間に発光層および正孔輸送層が存在し、電気エネルギーにより発光する素子である。

【0012】ここで電気エネルギーとは主に直流電流を

指すが、交流電流やパルス電流を用いることもできる。電流値あるいは電圧値は特に制限されないが、素子の消費電力や耐久性を考慮すると、できるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるようにすべきである。

【0013】第一電極と第二電極とは素子の発光に十分な電流が供給できる導電性をもてばよいが、光を取り出すために少なくとも一方の電極が透明であることが望ましい。

【0014】透明な電極は可視光線透過率が30%以上あれば使用に大きな障害はないが、80%以上あればより望ましいといえる。基本的には可視光全域にわたって同程度の透過率を持つことが好ましいが、色を変えたい場合には積極的に吸収特性や干渉特性を持たせてもよい。その場合、カラーフィルターや干渉フィルターを用いて変色させるのが技術的に容易である。透明電極の材質としては、インジウム、錫、金、銀、亜鉛、アルミニウム、クロム、ニッケル、酸素、水素、炭素から選ばれる少なくとも一種類の元素からなることが多いが、ヨウ化銅、硫酸銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーを用いることも可能であり、特に限定されるものではない。

【0015】本発明において特に望ましい第一電極の例としては、透明基板上に設けられた酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ITO）などの陽極を挙げることができる。パターン加工を施すディスプレイ用途などでは、加工性に優れているITOが特に好適な例として挙げることができる。導電性を向上させるためにITOには少量の銀や金などの金属が含まれていてもよく、また、銅、金、銀、亜鉛、インジウム、アルミニウム、クロム、ニッケル、タンタルをITOのガイド電極として使用することも可能である。中でもクロムはブラックマトリクスとガイド電極の両方の機能を持たせることができるので好適な金属である。素子の消費電力の観点からはITOは低抵抗であることが望ましい。例えば300Ω/□以下のシート抵抗値であれば素子電極として機能するが、現在では10Ω/□程度のものの供給も可能であり、低抵抗品を用いることが望ましい。

ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶことができるが、通常100~400nmの間で用いられることが多い。透明基板の材質は特に限定されず、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリイミド、アミドなどからなるプラスチック板やフィルムを用いることもできるが、好適な例としてはガラス板を挙げることができる。ソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、厚みは機械的強度を保てばよいので0.5mm以上あれば十分である。材質の点ではガラスからの溶出イオンが少ない無アルカリガラスの方が望ましいが、SiO₂などのバリアコートをしたソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用できる。ITOの成膜方法は電子ビーム法、スパッタリング法、化

学反応法など特に制限されるものではない。

【0016】上記の基板上に設けられた第一電極については、必要に応じてパターン加工などの処理がなされた後で、有機電界発光素子を構成する薄膜層が成膜されるよりも前に、通常の有機溶剤洗浄の他に表面処理が施されることが好ましい。これは、第一電極の表面を清浄化し、場合によっては活性化させることで、作製される有機電界発光素子を理想的な状態に近づけるためである。表面処理方法としては、UVオゾン洗浄、酸・アルカリ処理、プラズマ処理などが好適な例として挙げられる。特に、第一電極としてITOなどの透明な陽極を用いる場合には、比較的容易な方法で高い洗浄効果が得られるUVオゾン処理をより好適な表面処理方法として例示できる。

【0017】本発明において特に望ましい第二電極は陰極であるが、その材質は電子を有機層に効率よく注入できるものであれば特に限定されない。従って、アルカリ金属などの低仕事関数金属の使用も可能であるが、電極の安定性を考えると、白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、マグネシウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属と低仕事関数金属との合金などが好ましい例として挙げられる。また、あらかじめ有機電界発光素子に含まれる有機層に低仕事関数金属を微量にドーピングしたり、有機層上にフッ化リチウムなどの金属塩の層を薄く形成するなどし、その後に比較的に安定な金属を陰極として形成することで、電子注入効率を高く保ちながら安定な電極を得ることもできる。これらの陰極の成膜方法も抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法など特に限定されるものではないが、本発明では手軽な抵抗加熱蒸着法を主に用いている。

【0018】上記の第一電極および第二電極は同一の材料系による単層構造でも、異なる材料系を厚み方向に2層以上重ねた積層構造であってもよい。例えば、第一電極がITO陽極の場合にはITOの上に白金や金などの金属薄膜を薄く積層してもよいし、第二電極が陰極の場合には水分や酸素による陰極の劣化を防止するためにキャップ層を積層することもできる。

【0019】本発明の有機電界発光素子に含まれる積層構造の例としては、正孔輸送層／発光層または正孔輸送層／発光層／電子輸送層が挙げられるが、発光層と正孔輸送層が存在し、その正孔輸送層の少なくとも一部が加熱処理を施された有機層であればよく、特に限定されるものではない。従って、各層は単層である必要性もない。例えば、異なる材料の、あるいは同一の材料であるが異なる薄膜形態をもつ2層以上の正孔輸送層が積層されていてもよく、発光層、電子輸送層についても同様である。また、正孔輸送層や電子輸送層の一部分をそのまま発光させたり、正孔輸送層や電子輸送層の一部分に発光性有機分子をドーピングすることで発光させる手法も

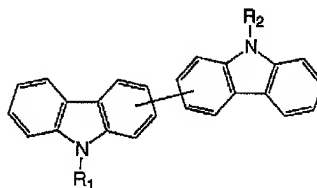
よく用いられるが、この場合には、実際に発光を司る部分を発光層とみなし、主にキャリア輸送を司る部分を正孔輸送層や電子輸送層とみなせばよい。

【0020】正孔輸送層に用いられる材料としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアニン(TPD)やN, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアニン(NPD)などに代表されるトリフェニルアミン類、N-イソプロピルカルバゾール、N置換ビスカルバゾリル誘導体、ピラゾリル誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やキナクリドン誘導体、複素環化合物ではポルフィリン誘導体やフタロシアニン誘導体、銅フタロシアニンに代表される金属フタロシアニン誘導体、ポリマー系ではポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン、ポリアニリン、ポリチオフェンなどを例示することができる。また、これらのポリマーの側鎖に前記単量体が結合した材料を用いることもできる。

【0021】本発明は特に材料を限定するものではないが、優れた正孔輸送特性と成膜容易性を有し、かつ、薄膜形態の経時的な安定性が期待できるという観点から、加熱処理を施される正孔輸送層がカルバゾール環を含む有機化合物からなることが好ましい。さらに、加熱処理による薄膜形態安定化の効果が大きいことから、加熱処理を施される正孔輸送層が、下記に示すビスカルバゾリル骨格を含む有機化合物からなることがより好ましい。

【0022】

【化1】



(ここで、R1、R2は、水素、アルキル、ハロゲン、アリール、アラルキルおよびシクロアルキルの中から選ばれる。また、カルバゾリル骨格にはアルキル、アリール、アラルキル、カルバゾリル、置換カルバゾリル、ハロゲン、アルコキシ、ジアルキルアミノおよびトリアルキルシリル基から選ばれる置換基が1つ以上連続されていてもよい。)

発光層に用いられる材料としては、以前から発光体として知られていたアントラセンやピレン、そして前述の8-ヒドロキシキノリンアルミニウムの他にも、例えば、ビスチリルアントラセン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ジスチルベンベンゼン誘導体、ピロロピリジン誘導

体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾリジン誘導体、ポリマー系ではポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できる。また、発光層に添加するドーパントとしては、ルブレン、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、ジアザインダセン誘導体、フェノキサゾン660、DCM1、ペリノン、ペリレンなどがそのまま使用できる。

【0023】電子輸送層に用いられる材料としては、電界を与えられた電極間において、陰極から注入された電子を効率よく輸送することが望ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、ヒドロキシベンゾキノリンベリリウム、2-(4-ピフェニル)-5-(4-チルチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(t-BuPBD)などのオキサジアゾール系誘導体、薄膜安定性を向上させたオキサジアゾール二量体系誘導体である1,3,4-ビス(4-チルチルフェニル)-1,3,4-オキサジゾリル)ピフェニレン(OD-1)や1,3,4-ビス(4-チルチルフェニル)-1,3,4-オキサジゾリル)フェニレン(OD-7)、トリアゾール系誘導体、フェナントリン系誘導体などがある。

【0024】これらの正孔輸送層、発光層、電子輸送層に用いられる有機材料は単独で、あるいは2種類以上を混合した状態で各層を形成することができるが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルフォン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルフォン、ポリアミド、エチルセルローズ、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0025】上記正孔輸送層、発光層、電子輸送層などの有機層の成膜方法としては、スピコート法やディップコート法などのウェットプロセスや、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法などドライプロセスの両方を用いることができ、特に限定されるものではないが、一般的には、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法などの真空蒸着法が特性面で好ましい。有機層の厚みは抵抗値とも関係するので一概には示せないが、経験的には10~1000nmの間から選ばれる。

【0026】また、本発明の有機電界発光素子に含まれ

る発光層や電子輸送層の全体あるいは一部、場合によっては正孔輸送層の一部は、有機材料以外から構成されていてもよく、例えば、SiC、GaN、ZnSe、ZnS系の無機半導体材料や有機・無機複合材料なども使用できる。

【0027】本発明の有機電界発光素子では、正孔輸送層の少なくとも一部が加熱処理を施された有機層である。ここで加熱処理とは、該正孔輸送層が成膜された後で熱を加えることである。したがって、例えば基板を加熱しながら真空蒸着法によって正孔輸送層を形成するといったように、成膜中に加熱した場合でも、成膜後にさらに加熱処理することが重要である。以下では、具体的な素子構造を例示して加熱処理の具体的な説明を行うが、本発明は素子構造を限定するものではない。

【0028】本発明の好ましい素子構造を図1に示す。第一電極が透明な陽極であり該陽極に近い側に正孔輸送層が存在し、第二電極が陰極であり該陰極に近い側に発光層が存在するものである。したがって、陽極上に正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極の順で成膜されることになる。

【0029】陰極の成膜後に正孔輸送層を加熱処理した場合には、陰極が素子上部に存在することで素子全体に応力が掛かり、意図する正孔輸送層の形態安定化が阻害される恐れがあるので、陰極の成膜前に正孔輸送層を加熱処理することが好ましい。基本的には、目的の正孔輸送層を成膜した直後、すなわち、その層の上部に何も成膜されていない状態で加熱処理を行えば、薄膜形態を十分に安定化させることができるので、加熱処理の効果を十分に得ることができる。また、発光層も加熱処理する必要性が生じた場合には、正孔輸送層の加熱処理を施した後で発光層を成膜して加熱処理をすればよい。

【0030】図2のように正孔輸送層が2層存在する場合には、2層とも成膜したあとに加熱処理を施してもよいし、必要に応じて、第一の正孔輸送層を加熱処理してから第二の正孔輸送層、発光層と順に成膜を続けてもよい。当然ながら、第一の正孔輸送層の加熱処理を施した後で第二の正孔輸送層を成膜し、再度加熱処理するといったことも可能である。陽極に投する第一の正孔輸送層には耐久性向上の観点から公知のフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オリゴチオフェン系化合物などを使用することができる。

【0031】特に、加熱処理によって正孔輸送層に導入された欠点を回復させたり、後に成膜される発光層との界面を理想状態に近づけるなど、発光効率を向上させる効果が期待できることから、正孔輸送層を加熱処理した後に該正孔輸送層と同一もしくは異なる正孔輸送材料を用いて該正孔輸送層上に1層以上の別の正孔輸送層を成膜してから、発光層以降の層を成膜することが好ましい。

【0032】加熱処理の温度については、正孔輸送層に

用いられる材料にもよるので、一概に示すことは難しく、場合によっては材料の融点を超える温度であってもよい。しかしながら、薄膜形態を安定化させ、しかも、溶融による薄膜の凝集を防ぐためには、加熱処理温度が正孔輸送層の成膜時基板温度以上であり、正孔輸送層の融点以下であることが好ましいといえる。さらに、正孔輸送層を構成する有機分子に重心移動を起こさせることで十分な薄膜形態の安定化を図り、しかも、アモルファス性薄膜の望ましくない結晶化を防ぐために、加熱処理温度が正孔輸送層のガラス転移温度以上、正孔輸送層の結晶化温度以下であることがより好ましい。

【0033】上記のガラス転移温度や結晶化温度、融点などは、例えば、示差走査熱量計法（DSC法）によって正孔輸送層、もしくは正孔輸送層に用いられる材料粉末の吸熱および発熱過程を調べることで測定できる。

【0034】加熱処理方法については、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下でオープンやホットプレートを用いる手法が一般的な例として挙げられるが、温風や赤外線を利用してよく、正孔輸送層を所望の温度で均一に加熱でき、加熱による有機化合物の劣化や素子中への異物混入などの望ましくない現象を最小限に押られればよいので、特に限定されるものではない。したがって、材料によっては酸素や水分などの存在する雰囲気や加熱処理することも可能である。また、ヒーター加熱や赤外線、磁気誘導などを利用して真空中で加熱処理を行ってもよい。

【0035】特に、真空蒸着法などの真空プロセスで正孔輸送層などを成膜する場合には、いちいち真空解除せずに連続して発光層以降の成膜が可能であり、有機化合物の劣化や異物混入の機会が少ないことから、真空中での加熱処理は好ましい手法といえる。一方、真空中で加熱処理を施すと、その後の基板温度の降下に長い時間を要することが多いため、プロセス時間の増加や正孔輸送層結晶化の誘発が考えられる。したがって、真空解除による悪影響が問題にならない場合には、正孔輸送層の成膜工程後に真空中を解除してから該正孔輸送層を加熱処理することが、むしろ好ましい手法といえる。

【0036】加熱時間については、加熱温度や加熱処理方法などにも依存するので一概に示すことは難しい。基本的には対象となる正孔輸送層の形態が十分安定化するのに必要な時間だけ加熱すればよいが、条件に応じて最適化すればよい。

【0037】同様に加熱処理における昇温・降温速度も一概に示すことは難しい。降温速度が必要以上に遅いとアモルファス性薄膜の望ましくない結晶化が促進されることがあるが、経験的には1〜100℃/min.の間から選ばれる。

【0038】本発明では、第二電極形成後に有機電界発光素子をエージング処理してもよい。これは実際の駆動に先だって短時間素子を発光させる処理であり、短絡や

急激な輝度低下などを未然に防ぎ、素子の長期的な耐久性を向上させる効果がある。エージング条件は特に制限されないが、素子中のリークサイトを絶縁化しながらダークスポットの発生を抑制するために、酸素が存在する低湿度雰囲気下で実施することが好ましい。

【0039】本発明の有機電界発光素子は優れた耐久性を示す。ここで優れた耐久性とは、基本的には素子を長時間駆動させた際に発光輝度の低下割合が小さいことを意味するが、もう1つ重要な点として、ダークスポットと呼ばれる非発光部分の発生率が小さいことも意味する。上記で説明した加熱処理は、素子の輝度低下割合を小さくすることはもちろんであるが、ダークスポットに対しても大きな抑制効果が認められる。

【0040】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0041】実施例1

正孔輸送材料としてビス（*m*-メチルフェニルカルバゾール）を用意した。DSC法による測定では、ガラス転移温度90℃、結晶化温度168℃、融点192℃であった。

【0042】ガラス基板（厚さ1.1mm）上のITO透明電極膜（シート抵抗値15Ω/□、ITO膜厚170nm、可視光透過率88%）をエッチング法により所定の形状にパターン加工して、アセトン、セミコクリーン56、純水、イソプロピルアルコール、メタノールで洗浄した。このITO基板をUVオゾン洗浄機（センエンジニアリング社製）で表面処理した後に、真空蒸着機に取り付けて真空排気した。真空度 3×10^{-4} Pa、基板温度室温の条件下で、それぞれ正孔輸送層として銅フタロシアニンと20nm、ビス（*m*-メチルフェニルカルバゾール）を100nm蒸着した。一旦基板を取り出して、窒素雰囲気下のホットプレート上に基板を置き、正孔輸送層を100℃で8分間加熱処理した。再び基板を真空蒸着機に戻し、同じく真空度 3×10^{-4} Pa、基板温度室温の条件下で、発光層兼電子輸送層であるトリリス（8-キノリノラト）アルミニウム（II）錯体を100nm蒸着した。真空中で蒸着マスクを交換して、有機層をリチウム蒸気にさらしてドーピング（膜厚換算量0.5nm）した後、アルミニウムを200nm蒸着して陰極とした。このようにして5×5mmサイズの有機電界発光素子を作製した。

【0043】本素子を乾燥空气中で20mA/cm²の定電流駆動によって発光させたところ（初期輝度528cd/m²）、200時間後の輝度保持率は51%、非発光部分（ダークスポット）の占有面積は1%以下だった。

【0044】比較例1

加熱処理を施さなかったこと以外は実施例1と同様に有

有機電界発光素子を作製し、発光させたところ（初期輝度 530 cd/m^2 ）、200時間後の輝度保持率は33%、非発光部分（ダークスポット）の占有面積は約15%だった。

【0045】実施例2

正孔輸送材料としてビス（4-メチルナフチルカルバゾール）を用意した。DSC法による測定では、ガラス転移温度 158°C 、結晶化温度と融点は 280°C 以上であった。正孔輸送層を 178°C で8分間加熱処理した以外は実施例1と同様に有機電界発光素子を作製し、発光させたところ（初期輝度 612 cd/m^2 ）、200時間後の輝度保持率は69%、非発光部分（ダークスポット）の占有面積は1%以下だった。

【0046】比較例2

加熱処理を施さなかったこと以外は実施例2と同様に有機電界発光素子を作製し、発光させたところ（初期輝度約 500 cd/m^2 ）、わずか1~2分間で輝度保持率が50%に低下した。

【0047】実施例3

正孔輸送材料としてビス（フェニルカルバゾール）を用意した。DSC法による測定では、ガラス転移温度 93°C 、融点は 205°C であり、結晶化温度は検出されなかった。正孔輸送層を 113°C で8分間加熱処理した以外は実施例1と同様に有機電界発光素子を作製し、発光させたところ（初期輝度 692 cd/m^2 ）、200時間後の輝度保持率は64%、非発光部分（ダークスポット）の占有面積は1%以下だった。

【0048】比較例3

加熱処理を施さなかったこと以外は実施例3と同様に有機電界発光素子を作製し、発光させたところ（初期輝度 609 cd/m^2 ）、200時間後の輝度保持率は40%、非発光部分（ダークスポット）の占有面積は約5%だった。

【0049】実施例4

正孔輸送材料としてビス（エチルカルバゾール）を用意した。DSC法による測定では、ガラス転移温度 77°C 、結晶化温度 160°C 、融点 191°C であった。正孔輸送層を 97°C で8分間加熱処理した以外は実施例1と同様に有機電界発光素子を作製し、発光させたところ（初期輝度 627 cd/m^2 ）、200時間後の輝度保持率は54%、非発光部分（ダークスポット）の占有面積は1%以下だった。

【0050】比較例4

加熱処理を施さなかったこと以外は実施例4と同様に有機電界発光素子を作製し、発光させたところ（初期輝度 579 cd/m^2 ）、200時間後の輝度保持率は50%、非発光部分（ダークスポット）の占有面積は約10%だった。

【0051】実施例5

実施例4と同様に有機電界発光素子を作製し、 40 mA/cm^2 の定電流駆動で2時間発光させるエージング処理を施した後に、測定を開始したところ（初期輝度 411 cd/m^2 ）、200時間後の輝度保持率は82%、非発光部分（ダークスポット）の占有面積は1%以下だった。

【0052】実施例6

正孔輸送層の加熱処理後、真空中で同じ正孔輸送材料であるビス（エチルカルバゾール）を 30 nm 蒸着した後に連続して発光層以降の成膜を行った以外は、実施例4と同様に有機電界発光素子を作製し、発光させたところ（初期輝度 770 cd/m^2 ）、200時間後の輝度保持率は62%、非発光部分（ダークスポット）の占有面積は1%以下だった。

【0053】実施例7

実施例6と同様に有機電界発光素子を作製し、 40 mA/cm^2 の定電流駆動で2時間発光させるエージング処理を施した後に、測定を開始したところ（初期輝度 558 cd/m^2 ）、200時間後の輝度保持率は86%、非発光部分（ダークスポット）の占有面積は1%以下だった。

【0054】実施例8

真空中で加熱処理を施し、途中で真空解除することなく素子を作製した以外は、実施例7と同様に有機電界発光素子を作製し、測定を開始したところ（初期輝度 569 cd/m^2 ）、200時間後の輝度保持率は88%、非発光部分（ダークスポット）の占有面積は1%以下だった。ただし、加熱処理後に基板温度が通常の成膜条件（ 30°C 以下）に戻るのを待つのに12時間以上を要した。

【0055】実施例9

正孔輸送材料としてビス（メチルカルバゾール）を用意した。DSC法による測定では、ガラス転移温度 78°C 、結晶化温度 143°C 、融点 204°C であった。正孔輸送層をそれぞれ 98°C 、 128°C 、 158°C で8分間加熱処理した以外は実施例6と同様に有機電界発光素子を作製した。すなわち、正孔輸送層の加熱処理後、真空中で同じ正孔輸送材料であるビス（メチルカルバゾール）を 30 nm 蒸着した後に連続して発光層以降の成膜を行った。これらの素子を乾燥空気中で 20 mA/cm^2 の定電流駆動によって発光させた結果を表1に示す。

【0056】比較例5

加熱処理を施さなかったこと以外は実施例9と同様にした結果を表1に示す。

【0057】

【表1】

表 1

加熱処理温度 (℃)	初期輝度 (cd/m^2)	初期電圧 (V)	200時間後 の輝度保持率 (%)	非発光部分の 占有面積 (%)
158	483	7.94	68	< 1
128	627	8.09	62	< 1
98	720	10.84	43	1 ~ 5
加熱処理なし	571	11.84	46	5 ~ 10

【0058】加熱処理温度が高くなるにつれて、駆動電圧の低下、輝度保持率向上、ダークスポット抑制の効果が認められた。特に、正孔輸送層のガラス転移温度より50℃以上高い(128℃以上の)処理温度では、初期輝度(発光効率)がやや低下する傾向にあるものの、前記の効果は非常に大きいことがわかる。

【0059】実施例10
有機電界発光素子を作製した後に40mA/cm²の定

電流駆動で2時間発光させるエージング処理を施してから測定を開始したこと以外は、実施例9と同様にした結果を表2に示す。

【0060】比較例6
加熱処理を施さなかったこと以外は実施例10と同様にした結果を表2に示す。

【0061】

【表2】

表 2

加熱処理温度 (℃)	初期輝度 (cd/m^2)	初期電圧 (V)	200時間後 の輝度保持率 (%)	非発光部分の 占有面積 (%)
158	409	7.53	88	< 1
128	490	8.61	78	< 1
98	445	12.72	76	1 ~ 5
加熱処理なし	437	12.38	74	5 ~ 10

【0062】加熱処理温度が高くなるにつれて、駆動電圧の低下、輝度保持率向上、ダークスポット抑制の効果が認められた。特に、正孔輸送層のガラス転移温度より50℃以上高い(128℃以上の)処理温度で前記の効

果は非常に大きく、また、場合によっては初期輝度(発光効率)の向上も期待できることがわかる。

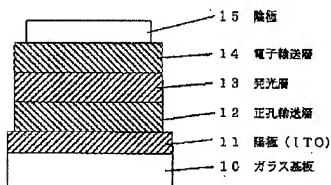
【0063】

【発明の効果】本発明の、正孔輸送層の全体もしくは一

部分が加熱処理を施された有機層であることを特徴とする有機電界発光素子は、発光輝度の経時的な低下率および非発光部分（ダークスポット）の発生率が低く抑えられ、発光効率の向上や低駆動電圧化も期待できることから、長期間安定した発光特性を維持し、優れた耐久性を実現させる上で有用である。

【図 1】

【図 1】



【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の有機電界発光素子の一例を示す断面図。

【図 2】本発明の有機電界発光素子の別の例を示す断面図。

【図 2】

【図 2】

